

蝦蟹殼 傳奇

蝦蟹殼的主要成分——幾丁質，
與其衍生的產物——幾丁聚醣，
在台灣的保健食品市場中，
據保守估計每年約有近一億美元的銷售額。
若是再加上其他應用領域那就更可觀了！
所以千萬不要認為蝦蟹殼是廢物，
它們可是廢棄物中的黃金喔！

一般而言，蝦蟹殼主要是由幾丁質 (chitin)、蛋白質與礦物質三種成分結合而成，重量大約各占三分之一，但是隨著蝦蟹的產地不同或是品種不同，其比例會有所改變，其中礦物質的主要成分是鈣鹽 (碳酸鈣)。

如何從蝦蟹殼提煉幾丁質

目前大量生產幾丁質 (又稱甲殼質) 的方式，主要是以蝦蟹的外殼或烏賊的軟骨為原料，首先經洗淨、乾燥及粉碎，室溫下用1當量濃度鹽酸處理、離心、水洗後，再用攝氏100度的1當量濃度氫氧化鈉水溶液處理，最後再以乙醇加熱環流處理。其中使用鹽酸是為去除鈣鹽 (或其他礦物質)，使用氫氧化鈉是為去除蛋白質，而使用乙醇是為去除脂質與色素。所得到的幾丁質為白色粉末狀，重量約占乾蝦蟹殼總重的30%。

什麼是幾丁質

幾丁質是廣泛存在於自然界的一種含氮多醣類生物性高分子，主要的來源為蝦、蟹、昆蟲等甲殼類動物的外殼與軟體動物的器官 (例如烏賊的軟骨)，以及真菌類的細胞壁等。其蘊藏量在地球上的天然高分子中占第二位，估計每年自然界生物的合成量可達 1×10^{11} 噸，僅次於纖維素。

一般由蝦蟹殼提煉的幾丁質，約含有15%的胺基 (-NH₂) 與85%的乙醯基 (-COCH₃)。幾丁質不溶於一般的弱無機酸或有機溶劑，且不溶於鹼液中，只溶於強無機酸。幾丁質

具有強吸溼性，保溼效果亦相當好，並且具有吸附重金屬離子的功能。

如何從幾丁質轉變成幾丁聚醣

幾丁質經過去乙醯化反應 (也就是將乙醯基去掉，形成胺基) 後，即可得到幾丁聚醣又稱甲殼素。幾丁質和幾丁聚醣最大的區別在於去乙醯基的程度，幾丁質是高度乙醯化的聚葡萄糖胺，而幾丁聚醣則為高度去乙醯化的聚葡萄糖胺。一般而言，是以能否溶解於稀醋酸溶液 (例如2%醋酸) 做為判別的標準。也就是利用稀醋酸溶液溶解含幾丁質與幾丁聚醣的混合物時，可溶的部分是幾丁聚醣，而不溶的部分則為幾丁質。通常幾丁質去乙醯基的程度達70%以上，即可轉變為可溶於稀酸溶液的幾丁聚醣，換句話說，幾丁聚醣是含有胺基70%以上的幾丁質。

去乙醯度愈高的幾丁聚醣，在某些生理活性上的表現愈明顯，如抗菌特性等。因此，去乙醯度是檢定幾丁聚醣品質的一項重要指標，常用的測定方法包括紅外線 (IR) 光譜、核磁共振 (NMR) 光譜、紫外線光譜和滴定法等四種。目前市面上較常見的幾丁聚醣，其去乙醯度通常介於80~95%之間。一般而言，若要製備高去乙醯度的幾丁聚醣，通常需要採用較激烈的處理條件，而所得到的幾丁聚醣的分子量也會較低。目前去乙醯化的方法，主要為熱鹼處理法與酵素法。

熱鹼處理法——由於幾丁質分子鏈間有許多氫鍵，結構很緊密，因此需要利用高溫強鹼的反應環境進行去乙醯化反應，一般常用的鹼液濃度為40~60% (W/V)。例如幾丁質粉末在攝氏130度下，經40%的氫氧化鈉溶液加熱處理一小時後，可得到約90%去乙醯度 (也就是含有90%胺基) 的幾丁聚醣產物；而經三小時的處理後，則可達95%左右。不同的處理條件可得到不同去乙醯度的幾丁聚醣，而其分子量分布也與處理條件有





嗨！照過來，照過來，不要只吃我的肉、蟹黃或蟹膏而已，我的盔甲外殼其實含有高經濟價值的幾丁質，千萬不要把我的盔甲外殼當成是無利用價值的廢棄物喔！

密切的關係，影響的因素包括鹼液的濃度、溫度與鹼液作用的時間等。熱鹼處理法所需的時間較短，因此較常使用，但是需使用高濃度的鹼液，易造成環境的污染。

酵素法——是利用幾丁質去乙酰醯素進行去乙酰作用，雖然不會對分子鏈造成降解，而且沒有鹼液污染的問題，但由於作用時間長且反應效率低，所以較不實用。

幾丁質與幾丁聚醣的結晶構形

幾丁質經X射線繞射分析後，依其雙股螺旋及對稱軸分子的排列方向，可分為 α 、 β 、及 γ 三種類型。 α 型的幾丁質為斜方晶系，其兩股雙螺旋呈反向平行排列，構形最緻密，質地較為堅硬。此類型為自然界中幾丁質最普遍的構形，大部分的昆蟲或蝦、蟹等甲殼類的幾丁質即屬此類。 β 型幾丁質為單斜晶系，其兩股雙螺旋呈平行排列，此類幾丁質的組織較為鬆散，易被幾丁質酵素所分解，如烏賊的軟骨即屬此類。 γ 型則為 α 型和 β 型的混合體，如藻類和真菌類所含的幾丁質即屬此

類。

這三種結晶型態在沸騰的5%氫氧化鉀或氫氧化鈉溶液中都很穩定，但在6當量濃度的鹽酸中， β 型與 γ 型都會轉變成 α 型。而幾丁聚醣的幾何構形則類似 α 型幾丁質，為斜方晶系。

幾丁質與幾丁聚醣的應用

幾丁質與幾丁聚醣是由天然物質所製得的生物性高分子，與生物體細胞有良好的生物相容性，不具毒性且可以被生物體分解，並具有生物活性，因此可應用的領域非常廣泛，包括機能保健食品、醫藥用品、食品加工、化妝品、紡織、環保、農業、化學工業等。

機能保健食品

目前幾丁聚醣在機能性食品上的應用最受到矚目，它具有多項生理調節的機能，包括無毒性的抗癌效果、改善消化吸收的機能、減少脂肪及膽固醇的攝取、降低高血壓、強化免疫力等。動物試驗證明口服幾丁質可以使血液

中膽固醇的量降低，其原因是幾丁質會和食物中的脂肪類物質結合，阻止脂肪在腸胃中的消化吸收，因此可做為減肥保健食品。目前有許多幾丁聚醣的健康食品，標榜具有控制體重或減肥的功效，其原因就在於此。

雖然幾丁聚醣具有許多正面的效果，但也有研究指出，幾丁聚醣會造成生長遲緩、體重減輕、怠惰無力等情形。而且幾丁質或幾丁聚醣會在腸道中形成膠狀物，阻斷小腸對膽固醇及脂肪的吸收，而造成輕微的營養吸收障礙的症狀。因此，幾丁質或幾丁聚醣的服用，應考慮食用者的體質及年齡等因素，才能使其達到促進健康的目的。

醫藥用品

手術縫合線——由於幾丁質不具毒性，且在生物體內會被分解而被人體組織吸收，不會產生生物排斥性，所以不會引起過敏。加上幾丁聚醣除了具有抑菌及止痛的效果外，還能刺激血小板分泌凝血因子，達到止血的功用，並且可促進上皮細胞的再生，有助於傷口的癒合。因此，幾丁質與幾丁聚醣這些具有生物相容性及生物可分解性的材料，可以用來製成外科手術的縫合線。

止血和傷口被覆材料——幾丁質和幾丁聚醣具有止血的作用，精製的幾丁質粉末（40~150 μm）能明顯促進傷口的癒合。幾丁質粉末可單獨使用，也可加入其他敷料或生理活性物質中混合使用。用幾丁質製成薄膜、不織布或和其他纖維做成紡布，可以做為良好的被覆材料，用於燒傷、植皮、

切皮部位的保護，且可以促進傷口的癒合，效果比纖維素製成的不織布、紗布好。

藥物運送的載體——幾丁質和幾丁聚醣不但可以像澱粉、纖維素一樣直接做為藥物的稀釋劑，也可當成藥物控制釋放的載體。幾丁聚醣顆粒在適當的溶液中會膨脹，特別是在酸性溶液中可以漂浮形成凝膠，而多數做為控制釋放載體的聚合物，則只能在高pH值下形成凝膠。因此，由幾丁聚醣製成的藥物控制釋放載體，可以延長在胃腸道中的滯留時間，提高藥物的生理利用性。幾丁聚醣在藥物運送上具有下列幾項特性：穩定藥物中的成分，促進藥物的吸收，延緩或控制藥物的溶解以及可幫助藥物順利送達目的器官。

隱形眼鏡——隱形眼鏡要求光學透明性高、安全及

透氣，其中透氣是十分重要的特性，為了眼睛的保健，隱形眼鏡要求氧氣可以從大氣中擴散至眼球表面，二氧化碳可以從眼球表面擴散至大氣中。而幾丁質與幾丁聚醣屬於高分子材料，且具透明、透氣的特性，因此可以做為隱形眼鏡的材料。其中幾丁質可製成硬性隱形眼鏡，幾丁聚醣則可製成軟性隱形眼鏡。如果和活性染料反應染色，還可以製成不同顏色的隱形眼鏡。

血液透析膜——幾丁質和幾丁聚醣單獨或與其他物質結合，可經加工製成透析膜或具有透析和超過濾作用的中空纖維，以用於血液的透析，在醫藥應用上有良好的前景。

抑制胃酸、腫瘤細胞的作用——幾丁聚醣分子中具有70%以上的胺基，

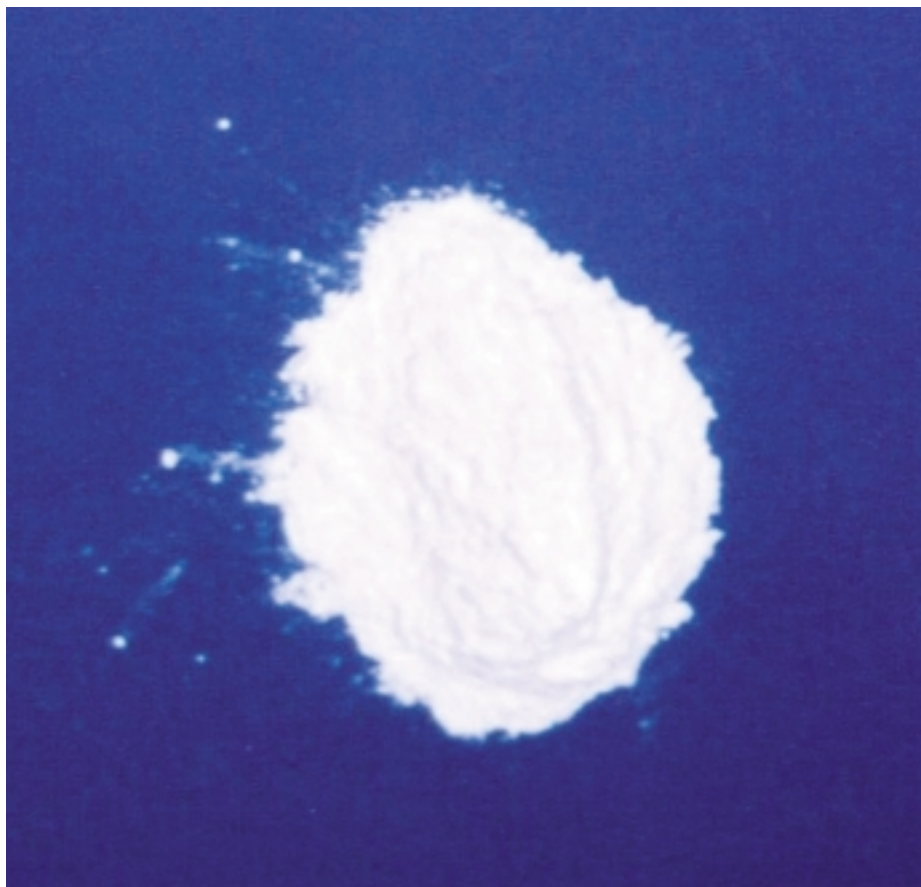


因此具有生理活性，例如口服幾丁聚醣抑制胃酸的作用，並且在胃內形成凝膠，對受傷面具有保護的作用。此外，幾丁聚醣具有直接抑制腫瘤細胞的作用，對DNA亦有強的親和力，可以抑制宿主細胞對病原體的反應。

食品加工

與多數合成的高分子化合物相較，幾丁質與幾丁聚醣具有無毒、無味、可生物降解等優點，所以被大量應用於食品工業中。幾丁聚醣在食品工業中可做為凝結劑，一般有兩種用途，一是從液體產品中除去懸浮顆粒，以增加透明度、提高液體產品品質或提高固體產品回收率；二是處理廢水，回收蛋白做為動物飼料使用，減少水的污染。

幾丁質與幾丁聚醣也可以做為食品填充劑、增稠劑、穩定劑、脫色劑、香味增濃劑等。幾丁聚醣還可以製成食品包裝材料，如包裝膜、香腸腸衣等，它具有抑菌作用，保存食品的時間可以更長，是較健康的食物保存劑。



由蝦蟹殼製備而成的幾丁質

此外，幾丁聚醣也可製成水果保鮮劑，把它噴灑在水果上形成一層半透明塗層，降低水果與大氣的接觸，保持水果的新鮮度，其保鮮期可達九個月。若冷藏時，儲存期可延長二倍。此方法不但成本低，也不需要複雜的設備，這一技術亦可用在雞蛋保鮮上，使儲藏期延長。

化妝品

幾丁質與幾丁聚醣具有良好的保濕性、增黏性、成膜性，分散性、防靜電、減少摩擦……等特性，所以在化妝品工業中大量用於髮型定型劑、護髮劑、護膚劑、潤濕劑、香皂等。此外，幾丁質與幾丁聚醣也可以預防蛀牙、防止牙周潰爛、除去或減輕口臭，因此可以用在許多與口腔衛生相關的製品中。

紡織

在紡織品中添加幾丁質及幾丁聚醣，主要是使紡織品具有抗菌及防臭的特性。日本在一九九〇年即利用幾丁質的良好吸濕性、抗菌性、表面觸感性及其他物性，研製出高機能性的塗布加工產品。這種纖維原料具抗菌、防臭、透濕及防水等特性，將此原料混紡於棉中，可製造抗菌襪、抗菌衣褲及太空衣等具抗菌及防臭功效的織物，以提高商品的價格。此外，尚可產生下列三種特殊用途的纖維：醫用纖維——具促進傷口癒合的功效；用於敏感性皮膚的紡織品；吸附重金屬及減緩藥劑釋放的纖維。

環保

幾丁聚醣具吸附及螯合性，可以和工業污水中的重金屬離子形成錯合物，再加上其生物可分解的特性，不至於造

成二次公害，因此是一良好的廢水處理材料。幾丁聚醣在廢水處理應用的使用量，在其全部產量中所占的比例最大。

幾丁質與幾丁聚醣也可以當做生物可分解塑膠的原料，其產品的主要特性是與土壤的親和力高，廢棄品埋入土壤中，最快一個星期，最慢二至三個月即能被微生物分解完畢。

農業

幾丁質與幾丁聚醣可做為生物農藥，例如幾丁聚醣已廣泛用於處理種子，在種子外包裹一層幾丁聚醣膜，不但可以抑制種子周圍霉菌病原體的生長，增強植物對疾病的抵抗力，而且還具有植物生長調節劑的作用。用幾丁聚醣處理的小麥、豌豆和小扁豆種子，產量可增加10~30%，因此美國部分的州已採用這一方法處理小麥種子以提高產量。

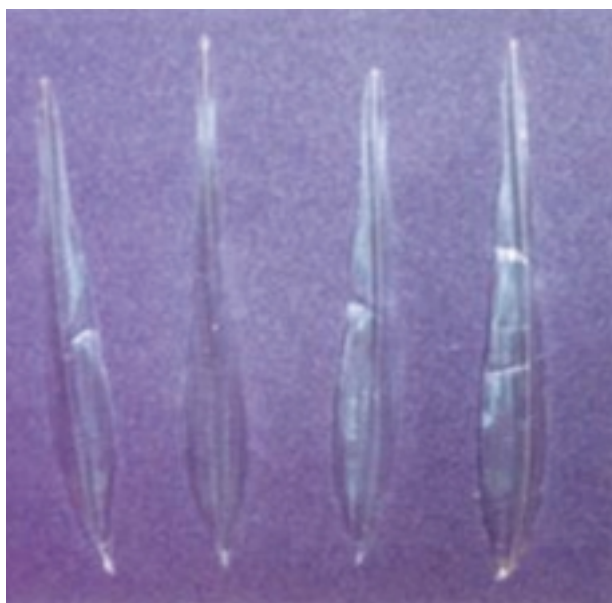
幾丁質與幾丁聚醣也可以用來改良土壤，做為病蟲害防除劑及肥料、殺蟲、除草劑等的控制釋放劑。此外，對紅海鯛、日本鱒和鰻魚的餵飼試驗，證明以10%幾丁質做為補充飼料，三種魚均有優異的生長速率。

化學工業

在油漆中加入適量的幾丁聚醣，可以增加塗覆的面積、降低油漆的消耗，而且不影響油漆原有的光澤、耐腐蝕性和耐刮痕性。幾丁質與幾丁聚醣對織物、皮革、紙、玻璃纖維均有良好的親和性，它不但有牢固的吸著力，而且也具防皺、防縮和耐磨的性能。幾丁聚醣所製成的滲透膜，除了可做為人工腎臟的透析膜外，在化學工業上可做為超過濾膜、逆滲透膜、催化功能膜、氣體滲透膜等使用。

幾丁質與幾丁聚醣是具有多功能，而且對環境友善的生物性高分子。幾丁質與幾丁聚醣被廣泛地應用，實際上只有二十多年的歷史，因此其應用領域仍值得相關研究人員積極開發。台灣每年蝦蟹殼與烏賊軟骨的廢棄物量相當可觀，如果能加以回收提煉，製造高經濟價值的產品，不僅能解決廢棄物的處理問題，更能化腐朽為神奇！

目前在台灣地區，幾丁質及幾丁聚醣相關產品的主



從烏賊軟骨中可以製備出品質不錯的β型幾丁質！

要應用領域為健康食品、化妝品、水質淨化及廢水處理，至於醫藥與農業方面的應用，則尚處於起步的階段。近年來國內外許多關於幾丁質與幾丁聚醣的研究開發工作，都集中於生物農藥、生醫材料與醫藥、酵素固定化載體等高科技、高附加價值的領域。顯而易見，在不久的將來，這些方面的應用將逐漸占有相當重要的地位。因此要如何應用這大自然的寶貴資源，仍然需要靠大家的努力。 □

陳澄河

南台科技大學化學工程系